

① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 32 264 A 1**

⑨ Int. Cl. 7:
C 08 G 65/20
C 07 C 43/10
C 07 C 41/01
C 07 C 41/58

⑲ Aktenzeichen: 100 32 264.6
⑳ Anmeldetag: 3. 7. 2000
㉑ Offenlegungstag: 17. 1. 2002

DE 100 32 264 A 1

㉒ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉓ Erfinder:
Sigwart, Christoph, Dr., 69198 Schriesheim, DE;
Domschke, Thomas, Dr., 67348 Speyer, DE; Fischer,
Rolf Hartmuth, Dr., 69121 Heidelberg, DE; Haubner,
Martin, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Stein, Frank,
Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤A Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran und THF-Copolymeren
- ⑤I Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polytetrahydrofuran oder Tetrahydrofuran-Copolymeren durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem sauren, heterogenen Katalysator in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers aus der Gruppe der alpha, omega-Diole, Wasser, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton und/oder der cyclischen Ether, das dadurch gekennzeichnet ist, dass
- a) der katalysatorfreie Polymerisationsaustrag mindestens einer Destillationsstufe eine Auftrennung in einen Destillationsprodukt enthaltenden Destillationsrückstand und mindestens eine Tetrahydrofuranfraktion durchgeführt wird und die Tetrahydrofuranfraktion zurückgeführt wird und
 - b) aus dem Destillationsrückstand der Stufe a) niedermolekulares Polytetrahydrofuran und/oder Tetrahydrofuran-Copolymere eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton abgetrennt werden und PTHF und/oder THF-Copolymere eines mittleren Molekulargewichts von 650 bis 5000 Dalton gewonnen werden und
 - c) mindestens eine Teilmenge des abgetrennten niedermolekularen Polytetrahydrofurans und/oder Tetrahydrofuran-Copolymers eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton in die Polymerisation zurückgeführt wird.

DE 100 32 264 A 1

DE 100 32 264 A 1

2

1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polytetrahydrofuran oder Tetrahydrofuran Copolymeren durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem sauren, heterogenen Katalysator in Gegenwart von alpha, omega-Diolen, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton und/oder Wasser als Telogen und optional cyclischen Ethern als Comonomere, Telogen und optional cyclischen Ethern als Comonomere, bei dem das Polymerisationsprodukt destillativ von THF und niedermolekularem Polytetrahydrofuran befreit wird und mindestens eine Teilmenge des gebildeten niedermolekularen Polytetrahydrofurans und/oder Tetrahydrofuran-copolymeren in die Polymerisation zurückgeführt wird.

[0002] Polytetrahydrofuran - im folgenden PTHF genannt - das auch als Polyoxybutylenglykol bekannt ist, wird in der Kunststoff- und Kunstfasernindustrie als vielseitiges Zwischenprodukt verwendet und dient unter anderem zur Herstellung von Polyurethan-, Polyester- und Polyamid-Elastomeren. Daneben ist es, wie auch einige seiner Derivate, in vielen Anwendungsfeldern ein wertvoller Hilfsstoff, so zum Beispiel als Dispergiermittel oder beim Entfärben (Deinken) von Altpapier.

[0003] PTHF wird technisch üblicherweise durch Polymerisation von Tetrahydrofuran - im folgenden kurz THF genannt - an geeigneten Katalysatoren hergestellt. Durch Zugabe geeigneter Reagenzien kann die Kettenlänge der Polymerketten gesteuert werden und so das mittlere Molekulargewicht auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Die Steuerung erfolgt dabei durch Wahl von Art und Menge des Telogens. Solche Reagenzien werden Kettenabbruch-reagenzien oder "Telogene" genannt. Durch die Wahl geeigneter Telogene können zusätzlich funktionelle Gruppen an einer oder beiden Enden der Polymerkette eingeführt werden.

[0004] So können zum Beispiel durch Verwendung von Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden als Telogene die Mono- oder Diester des PTHFs hergestellt werden, die anschließend durch Verseifung oder Umesterung in PTHF umgewandelt werden müssen. Man bezeichnet diese Verfahren daher als zweistufige PTHF-Verfahren.

[0005] Andere Telogene wirken nicht nur als Kettenabbruchreagenzien, sondern werden auch in die wachsende Polymerisatkette des PTHFs eingebaut. Sie haben nicht nur die Funktion eines Telogens, sondern sind gleichzeitig ein Comonomer und können daher mit gleicher Berechtigung sowohl als Telogene wie auch als Comonomere bezeichnet werden. Beispiele für solche Comonomere sind Telogene mit zwei Hydroxygruppen wie die Dirole (Dialkohole). Dies sind zum Beispiel Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, 1,3-Propanediol, 1,4-Butandiol, 2-Butin-1,4-rylenglykol, 1,6-Hexandiol oder niedermolekulares PTHF sein. Weiterhin sind als Comonomere cyclische Ether wie 1,2-Alkylenoxide, zum Beispiel Ethylenoxid oder Propylenoxid, 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran geeignet. Die Verwendung solcher Comonomere führt mit Ausnahme von Wasser, 1,4-Butandiol und niedermolekularem PTHF zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren - im folgenden THF-Copolymere genannt - und ermöglicht es auf dieser Weise, PTHF chemisch zu modifizieren.

[0006] Großtechnisch werden ganz überwiegend zweistufige Verfahren durchgeführt, bei denen Tetrahydrofuran z. B. in Gegenwart von Fluorsulfonsäure zu Polytetrahydrofuran-Estern polymerisiert und anschließend zu Polytetrahydrofuran hydrolysiert wird. Weiterhin wird Tetrahydrofuran z. B. mit Acetanhydrid in Gegenwart von sauren Katalysatoren zu Polytetrahydrofuran-Diacetat polymerisiert und anschließend z. B. mit Methanol zu Polytetrahydrofuran umgeestert. Nachteilig an derartigen Verfahren ist, daß

zweistufig gearbeitet werden muss und dass Nebenprodukte wie z. B. Flußsäure und Methylacetat anfallen.

[0007] Die einstufige Synthese von PTHF wird durch THF-Polymerisation mit Wasser, 1,4-Butandiol oder niedermolekularem PTHF als Telogen an sauren Katalysatoren durchgeführt. Als Katalysatoren sind sowohl homogene im Reaktionssystem gelöste Systeme als auch heterogene, das heißt weitgehend ungelöste Systeme, bekannt.

[0008] EP-B-126 471 beschreibt wasserhaltige Heteropolysäuren, wie beispielsweise Wolframatophosphorsäure zur einstufigen PTHF-Synthese mit Wasser als Telogen und EP-B-158 229 offenbart die gleichen Katalysatoren zur einstufigen PTHF-Synthese mit Diolen wie 1,4-Butandiol als homogenen Katalysatoren. Unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen bilden sich zwei flüssige Phasen aus, eine katalysatorhaltige Phase, in der sich neben THF die Hauptmenge der Heteropolysäure und des Wassers findet und eine organische Phase, die hauptsächlich THF, PTHF und Restmengen des Katalysators enthält. Da die Abtrennung des homogenen Katalysators aufwendig ist, haben die heterogen katalysierten Verfahren zur einstufigen PTHF-Synthese so wie zur direkten Synthese von THF-Copolymeren an Bedeutung gewonnen.

[0009] Nach US-A 4 120 903 kann PTHF aus THF und Wasser mit Hilfe von supersauren NaF⁺-Ionen austauscharzen hergestellt werden.

[0010] DE-A 44 33 606 beschreibt unter anderem ein Verfahren zur Herstellung von PTHF, durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem heterogenen Katalysator in Gegenwart eines der Telogene Wasser, 1,4-Butandiol, PTHF eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton oder eines Gemisches dieser Telogene, wobei der Katalysator ein Trägermischsystem dieser Telogene, wobei die katalytisch aktive Menge einer sauren katalytischen Verbindung oder einer sauren Verbindung, die auf einem oxidierten Trägermaterial enthalten ist, nach Aufbringung der Vorläuferverbindung der sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframbverbindungen von 500°C bis 1000°C kalzinieren worden ist. Aus DE-A 196 49 803 ist es bekannt, die Aktivität der in der DE-A 44 33 606 beschriebenen Katalysatoren durch Promotoren zu steigern.

[0011] US-A 5 149 862 beschreibt sulfatdotiertes Zirkondioxid als sauren heterogenen Katalysator für die Polymerisation von Tetrahydrofuran.

[0012] Nachteilig an den bekannten homogen- oder heterogen katalysierten Verfahren zur einstufigen Synthese von PTHF bzw. von THF-Copolymeren sind die relativ niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten und Produktivitäten der Katalysatoren, insbesondere bei der Herstellung von PTHF mit Molekulargewichten M_n von 650 bis 5000.

[0013] Da die Wirtschaftlichkeit eines einstufigen PTHF-Verfahrens ganz entscheidend von der Produktivität des Katalysators abhängt, lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu finden, das es ermöglicht, sowohl PTHF als auch THF-Copolymere einstufig in hoher Raum-Zeit-Ausbeute, d. h. mit hoher Selektivität, bei niedrigen Energie- und Investitionskosten zu gewinnen.

[0014] Demgegenüber wurde ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polytetrahydrofuran (PTHF) und/oder Tetrahydrofuran-Copolymeren (THF-Copolymeren) durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem sauren heterogenen Katalysator in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers aus der Gruppe der alpha, omega-Dirole, Wasser, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton und/oder der cyclischen Ether gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

a) der katalysatorfreie Polymerisationsaustag in min-

DE 100 32 264 A 1

4

3

destens einer Destillationsstufe eine Auftrennung in einen das Polymerisationsprodukt enthaltenden Destillationsrückstand und mindestens eine Tetrahydrofuranfraktion durchgeführt wird und die Tetrahydrofuranfraktion zumindest teilweise in die Polymerisation zurückgeführt wird und

b) aus dem Destillationsrückstand der Stufe a) niedermolekulares Polytetrahydrofuran und/oder Tetrahydrofuran-Copolymere eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton abgetrennt werden und PTHF und/oder THF-Copolymere eines mittleren Molekulargewichts von 650 bis 5000 Dalton gewonnen werden und

c) mindestens eine Teilmenge des abgetrennten niedermolekularen Polytetrahydrofuran und/oder Tetrahydrofuran-Copolymer eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton in die Polymerisation zurückgeführt wird.

[0015] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Katalysatorproduktivität der Katalysatoren durch das erfindungsgemäße Verfahren wesentlich verbessert werden kann, insbesondere wenn als Telogene Wasser und/oder bevorzugt 1,4-Butandiol eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zur einstufigen Synthese von PTHF- und THF-Copolymeren zeichnet sich in vorteilhafter Weise durch hohe Raum-Zeit-Ausbeuten aus. Die gewünschten Produkte können mit hoher Selektivität gewonnen werden. Durch die Rückführung des abgetrennten niedermolekularen Polytetrahydrofurans und/oder THF-Copolymers entfällt die bisher übliche Entsorgung dieser Nebenprodukte der Polymerisation durch Rückspaltung in THF und Wasser, was zu einer erheblichen Senkung von Energie- und Investitionskosten führt.

[0016] Die Erfindung wird im Detail erläutert. Das erfindungsgemäße Verfahren gliedert sich in die Stufen Polymerisation, THF-Abtrennung (Aufarbeitungsstufe a)) und Abtrennung und Rückführung der niedermolekularen Oligomere (Aufarbeitungsstufe b)).

[0017] Erfindungsgemäß wird zunächst ein Polymerisationsprodukt durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem sauren heterogenen Katalysator in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers aus der Gruppe der alpha, omega-Diole, Wasser, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton und/oder cyclischen Ethern hergestellt.

[0018] Als Polymerisationskatalysatoren können sowohl homogene als auch heterogene Katalysatoren eingesetzt werden.

[0019] Als Polymerisationskatalysatoren werden dabei bevorzugt saure heterogene Katalysatoren verwendet, die Säurezentren der Säurestärke $H_0 < +2$ in einer Konzentration von mindestens 0,005 mmol/g Katalysator, besonders bevorzugt einer Säurestärke $H_0 < +1,5$ in einer Konzentration von mindestens 0,01 mmol/g Katalysator, aufweisen.

[0020] Als Polymerisationskatalysatoren können in dem erfindungsgemäßen Verfahren sulfatisiertes Zirkondioxid, gewünschtenfalls durch Säurebehandlung aktivierte Schichtsilikate oder Zeolithe, saure Ionenaustauscher, nicht geträgerte Heteropolysäuren und deren Salze, Trägerkatalysatoren aus einem oxidischen Trägermaterial, die eine katalytisch aktive Menge einer Wolfram- oder Molybdänverbindung oder Gemische solcher Verbindungen, eines Ionenaustauscherharzes und/oder von Heteropolysäuren und deren Salzen enthalten, verwendet werden, wobei sulfatisiertes Zirkondioxid, gewünschtenfalls durch Säurebehandlung aktivierte Schichtsilikate oder Zeolithe und Trägerkatalysatoren aus einem oxidischen Trägermaterial, die eine kataly-

tisch aktive Menge einer Wolfram- oder Molybdänverbindung oder Gemische solcher Verbindungen enthalten, bevorzugt sind.

[0021] Sulfatisiertes Zirkondioxid, das für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet ist, kann beispielsweise nach der in der US-A 5 149 862 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Geeignete Ionenaustauscherharze sind beispielsweise die supersauren Nafion®-Ionenaustauscherharze, die von der Firma Du Pont als Handelsprodukt vertrieben werden.

[0022] Aus der EP-A 503 394, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, sind geeignete Heteropolysäuren bzw. deren Salze, wie z. B. Dodecawolframato-phosphorsäure, Dodecawolframato-phosphorsäure und Dodecaphosphorsäure, Nonamolybdätophosphorsäure und Dodecaphosphorsäure bekannt. Die Heteropolysäuren können sowohl als freie Säuren oder Salze als auch auf einen inerten Trägermaterial wie Aktivkohle oder auf die nachstehend in dieser Anmeldung genannten oxidischen Trägermaterialien aufgebracht, in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

[0023] Neben den vorstehend genannten Polymerisationskatalysatoren können in dem erfindungsgemäßen Verfahren gewünschtenfalls durch Säurebehandlung aktivierte Schichtsilikate oder Zeolithe als heterogener Katalysator eingesetzt werden. Als Schichtsilikate werden bevorzugt solche der Montmorillonit-Saponit-, Kaolin-Serpentin- oder Palygorsk-Sepiolith-Gruppe, besonders bevorzugt Montmorillonit, Hectorit, Kaolin, Attapulgit oder Sepiolith, wie beispielsweise in Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie, 16. Auflage, P. E. Verlag 1978, Seiten 739-765 beschrieben werden, verwendet.

[0024] In dem erfindungsgemäßen Verfahren können zum Beispiel solche Montmorillonite eingesetzt werden, wie sie unter der Bezeichnung Tonsil®, Terrana® oder Granosil® oder als Katalysatoren der Typen Tonsil® K 10, KSP-O, KO oder KS bei der Firma Süd-Chemie AG, München, erhältlich sind. Für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignete Attapulgit werden beispielsweise von der Firma Engelhard Corporation, Iselin, USA, unter den Handelsbezeichnungen Attasorb® RVM und Attasorb® LVM vertrieben.

[0025] Als Zeolithe wird eine Klasse von Aluminiumhydrosilikaten bezeichnet, die aufgrund ihrer besonderen chemischen Struktur im Kristall dreidimensionale Netzwerk mit definierten Poren und Kanälen ausbilden. Für das erfindungsgemäße Verfahren sind natürliche oder synthetische Zeolithe geeignet, wobei Zeolithe mit einem $SiO_2-Al_2O_3$ -Molverhältnis von 4 : 1 bis 100 : 1 bevorzugt, mit einem $SiO_2-Al_2O_3$ -Molverhältnis 6 : 1 bis 90 : 1 besonders bevorzugt und mit einem $SiO_2-Al_2O_3$ -Molverhältnis 10 : 1 bis 80 : 1 insbesondere bevorzugt sind. Die Primärkristallite dieser Zeolithe haben bevorzugt eine Teilchengröße von bis zu 0,5 µm, vorzugsweise von 0,1 µm und besonders bevorzugt 0,05 µm.

[0026] Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Zeolithe werden in der sogenannten H-Form eingegeben. Diese ist dadurch gekennzeichnet, daß im Zeolith saure OH-Gruppen vorliegen. Falls die Zeolithe nicht schon bei ihrer Herstellung in H-Form anfallen, können sie leicht durch Säurebehandlung mit zum Beispiel Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder durch thermische Behandlung geeigneter Vorläufer-Zeolithe, die zum Beispiel Ammoniumionen enthalten, beispielsweise durch Erhitzen auf Temperaturen von 450 bis 600°C, vorzugsweise 500 bis 550°C, in die katalytisch aktive H-Form umgewandelt werden.

[0027] Geeignete Trägerkatalysatoren aus einem oxidi-

hydrofuran besonders bevorzugt sind. [0039] Das Telogen wird zweckmäßigerweise gelöst im THF der Polymerisation zugeführt, wobei ein Telogengehalt von 0,04 bis 17 mol-%, bezogen auf Tetrahydrofuran, bevorzugt ist. Comonomere werden ebenfalls zweckmäßigerweise gelöst in THF der Polymerisation zugeführt, wobei der Comonomergehalt bis zu 30 mol-%, bevorzugt 20 mol-%, bezogen auf Tetrahydrofuran, betragen kann. Es ist jedoch auch möglich dem Polymerisationsreaktor THF und das Telogen und/oder das Comonomer getrennt zuzuführen. Da das Telogen den Abbruch der Polymerisation bewirkt, läßt sich über die eingesetzte Telogenmenge das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder der THF-Copolymere steuern. Je mehr Telogen im Reaktionsgemisch enthalten ist, desto niedriger wird das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder der betreffenden THF-Copolymere. Je nach

DE 100 32 264 A 1

8

7
Telogenegehalt der Polymerisationsmischung können PTHF und THF-Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 650 bis 5000 Dalton, bevorzugt von 650 bis 3000 Dalton und insbesondere bevorzugt von 1000 bis 3000 Dalton hergestellt werden.

[0040] Die Polymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 80°C, bevorzugt bei 25 bis 75°C, und insbesondere bevorzugt bei 40 bis 70°C durchgeführt. Der angewandte Druck ist in der Regel für das Ergebnis der Polymerisation unkritisch, weshalb im allgemeinen bei Atmosphärendruck oder unter dem Eigendruck des Polymerisationssystems gearbeitet wird.

[0041] Zur Vermeidung der Bildung von Etherperoxiden wird die Polymerisation vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre vollzogen. Als Inertgase können z. B. Stickstoff, Kohlendioxid oder die Edelgase dienen, bevorzugt wird Stickstoff verwendet. Die Polymerisation kann auch in Gegenwart von Wasserstoff bei Wasserstoffdrücken von 0,1 bis 10 bar durchgeführt werden.

[0042] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt mit all seinen Stufen kontinuierlich betrieben. Es ist jedoch auch möglich die Polymerisationsstufe und/oder eine, mehrere oder alle der Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens diskontinuierlich zu betreiben, wobei jedoch bevorzugt zumindest die Polymerisation kontinuierlich betrieben wird. [0043] Dabei kann die Polymerisation in herkömmlichen für kontinuierliche Verfahren geeigneten Reaktoren oder Reaktorarrangierungen in Suspensions- oder Festbettfahrweise, beispielsweise in Schlaufenreaktoren oder Rührreaktoren bei Suspensionsfahrweise oder bei Festbettfahrweise in Rohrreaktoren oder Festbettreaktoren ausgeführt werden, wobei die Festbettfahrweise bevorzugt ist.

[0044] In der bevorzugten Festbettfahrweise kann der Polymerisationsreaktor in Sumpffahrweise, d. h. das Reaktionsgemisch wird von unten nach oben geführt, oder in Rieselfahrweise, d. h. das Reaktionsgemisch wird von oben nach unten durch den Reaktor geführt, betrieben werden. Das Eduktgemisch (Feed) aus THF und Telogen und/oder Comonomer wird dem Polymerisationsreaktor kontinuierlich zugeführt, wobei die Katalysatorbelastung 0,05 bis 0,8 kg THF/(l · h), bevorzugt 0,1 bis 0,6 kg THF/(l · h) und besonders bevorzugt 0,15 bis 0,5 kg THF/(l · h), beträgt. [0045] Weiterhin kann der Polymerisationsreaktor im geraden Durchgang, das heißt ohne Produktrückführung, oder im Umlauf, das heißt das den Reaktor verlassende Polymerisationsgemisch wird dabei im Kreislauf betrieben werden. Bei der Umlauffahrweise beträgt das Verhältnis von Umlauf zu Zulauf kleiner oder gleich 100 : 1, bevorzugt kleiner 50 : 1 und besonders bevorzugt kleiner 40 : 1.

[0046] Die Konzentration des alpha, omega-Diols, Wassers, Polyterahydrofurans mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 700 Dalton oder von deren Gemisch in gewicht von 200 bis 700 Dalton oder von deren Gemisch in gewicht dem Polymerisationsreaktor zugeführten Eduktgemisch (Feed) liegt zwischen 0,02 bis 20 mol%, bevorzugt zwischen 0,05 bis 15 mol%, besonders bevorzugt bei 0,1 bis 10 mol%, bezogen auf das eingesetzte THF.

[0047] Wurde die Polymerisation in Suspensionsfahrweise durchgeführt, ist es zur Aufarbeitung des Polymerisationsausstrags erforderlich den überwiegenden Teil des Polymerisationskatalysator beispielsweise durch Filtration, Dekantieren oder Zentrifugieren vom Polymerisationsgemisch abzutrennen und den erhaltenen Polymerisationsausstrag aufarbeitungsstufe a) zuzuführen. In der bevorzugten Festbettfahrweise wird der Polymerisationsausstrag direkt aufarbeitungsstufe a) zugeführt.

[0048] Gewünschtenfalls können aus dem erhaltenen Polymerisationsausstrag, der überwiegend aus PTHF und/oder THF-Copolymeren, niedermolekularem PTHF und/oder

THF-Copolymeren, Wasser, nichtumgesetztem Diol und/oder cyclischem Ether und THF besteht, die enthaltenen suspendierten und/oder gelösten Katalysatoranteile und/oder Katalysatorfolgeprodukte durch geeignete Filtrations- oder Adsorptionsmethoden abgetrennt werden.

5 [0049] Aus dem in der Polymerisationsstufe und ggf. Adsorptionsstufe erhaltenen weitgehend Katalysator-freien Polymerisationsgemisch wird sodann in Aufarbeitungsstufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht umgesetztes THF abgetrennt. Die Abtrennung des THFs erfolgt in einer geeigneten Destillationsapparatur.

10 [0050] Die Aufarbeitungsstufe a) kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich betrieben werden. Sie dient der weitgehenden bis vollständigen destillativen Abtrennung des nichtumgesetzten Tetrahydrofurans von PTHF bzw. von den THF-Copolymeren. Die THF-Abtrennung in der Aufarbeitungsstufe a) kann prinzipiell in einer Destillationsstufe, bevorzugt jedoch in mehreren, bevorzugt zwei oder drei Destillationsstufen durchgeführt werden, wobei man vorteilhaft bei unterschiedlichen Drücken arbeitet.

20 [0051] Die Ausgestaltung der Aufarbeitungsstufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist abhängig vom Telogen, das in der Polymerisation verwendet wird. Je nach Trennaufgabe kommen als Destillationsapparate geeignete Kolonnen oder Verdampfer wie z. B. Fallfilmverdampfer oder Dünnschichtverdampfer in Frage. Vorteilhaft können auch Trennbrechkolonnen eingesetzt werden.

25 [0052] Für den Einsatz von THF und Wasser als Telogen in der Polymerisation sind mögliche Aufarbeitungsvarianten der Aufarbeitungsstufe a) im folgenden näher erläutert. [0053] Die Abtrennung der Hauptmenge an nicht-umgesetztem THF bei Normaldruck wird in einer kontinuierlich betriebenen Destillationskolonne durchgeführt. Hierzu wird

30 der mit Wasser als Telogen in Polymerisationsstufe erhaltene katalysatorfreie Polymerisationsausstrag, der einen Potentylmehrgewicht von üblicherweise 2 bis 25% und Wassergehalt von max. ca. 300 ppm Wasser enthält, über einen seitlichen Zulauf in eine Destillationskolonne gefahren. Bei einer Kopftemperatur von 66 bis 67°C und einer Sumpftemperatur von 100 bis 200°C, bevorzugt 120 bis 180°C, wird die Hauptmenge an Wasser im Gemisch mit Tetrahydrofuran über Kopf abdestilliert. Die als Destillat anfallende Tetrahydrofuranfraktion wird kondensiert und anschließend ganz oder teilweise in die Polymerisation zurückgeführt. Das im Sumpf der Kolonne als Destillationsrückstand anfallende THF/PTHF-Gemisch enthält je nach gewählter Sumpftemperatur ca. 2 bis 20 Gew.-% THF und üblicherweise bis max. ca. 300 ppm Wasser, jeweils bezogen auf das THF/PTHF-Gemisch.

35 [0054] Alternativ kann die Abtrennung der Hauptmenge an nichtumgesetztem THF bei Normaldruck auch in einem Dünnschichtverdampfer, bevorzugt in einem Fallfilmverdampfer mit Umlauf durchgeführt werden, der bei 100 bis 200°C, bevorzugt 120–180°C betrieben wird. Die Zusammensetzung der als Destillat anfallenden Tetrahydrofuranfraktion und des als Destillationsrückstand anfallenden THF/PTHF-Gemischs entspricht der oben beschriebenen.

40 [0055] Der aus der ersten Destillationsstufe anfallende Destillationsrückstand wird anschließend im Vakuum bevorzugt in einem Fallfilmverdampfer bei 120 bis 160°C, insbesondere ca. 130°C und 50 bis 200 mbar, insbesondere 70 bis 150 mbar weitgehend vollständig von Restmengen an Tetrahydrofuran befreit. Die hierbei als Destillat anfallende THF-Fraktion, die überwiegend aus THF besteht, kann ganz oder teilweise in die Polymerisation zurückgeführt werden. [0056] Für den Einsatz von THF und Diolen als Telogen in der Polymerisation kommen folgende Aufarbeitungsvarianten

9

rianten der Aufarbeitungssstufe a) in Frage. Es wurde erfindungsgemäß erkannt, dass der Wassergehalt des Polymerisationsausrags bei Einsatz von Diolen als Telogene in der Polymerisation üblicherweise höher ist, als der Wassergehalt des Feeds. In den Aufarbeitungsvarianten sind daher Ausschlussmöglichkeiten für Wasser berücksichtigt.

haltung des Feeds. In der Praxis sind die Anschlussmöglichkeiten für Wasser berücksichtigen. [0057] Die Abtrennung der Hauptmenge an nicht-umgesetztem THF bei Normaldruck und Ausschleusung der Hauptmenge Wasser kann in einer kontinuierlich betriebenen Destillationskolonne, bevorzugt in einer Trennblechkolonne durchgeführt werden. Hierzu wird der mit Diolen als Telogene in der Polymerisationsstufe erhaltene katalysatorfreie Polymerisationsaustausch, der einen Polymergehalt von ca. 500 ppm enthält, über einen seitlichen Zulauf in eine Destillationskolonne gefahren. Bei einer Kopftemperatur von ca. 66 bis 67°C und einer Sumpftemperatur von 100 bis 200°C, bevorzugt 120 bis 180°C erfolgt in der Kolonne eine Auf-trennung des katalysatorfreien Polymerisationsaustauschs in ein THF-Wasser-Gemisch als Kopfprodukt, das die Hauptmenge an Wasser in einer Konzentration von max. ca. 5% enthält. Im Seitenabzug fällt eine THF-Fraktion, die die Hauptmenge an THF enthält, weitgehend wasserfrei ist und im allgemeinen weniger als 100 ppm, bevorzugt < 50 ppm Wasser enthält, und daher ganz oder teilweise in die Polymerisation zurückgeführt werden kann. Als Destillationsrückstand fällt im Sumpf der Kolonne ein THF/PTHF-Gemisch an, das je nach gewählter Sumpftemperatur ca. 2 bis 20 Gew.-% THF enthält und einen Wassergehalt von max. ca. 100 ppm aufweist.

ca. 100 ppm aufweist. [0058] Alternativ kann die Abtrennung der Hauptmenge an nichtumgesetztem THF bei Normaldruck auch in einem Dünnschichtverdampfer, bevorzugt in einem Fallfilmverdampfer mit Umlauf durchgeführt werden, der bei 100 bis 200°C, bevorzugt 120–180°C betrieben wird. Der unter a) erhaltene katalysatorfreie Polymerisationsauszug wird hierbei in eine wasserenthaltende THF-Fraktion als Destillat und ein THF/Diol/PTHF-Gemisch als Destillationsrückstand getrennt. Die wasserenthaltende THF-Fraktion kann anschließend in einer Destillationskolonne bevorzugt bei Normaldruck und bei ca. 63 bis 65°C Kopftemperatur und ca. 70°C Sumpftemperatur in ein THF/Wasser-Gemisch mit einem max. Wassergehalt von ca. 5% als Destillat und eine weitgehend wasserfreie Tetrahydrofuran-Fraktion als Destillationsrückstand, als Sumpf- oder Seitenabzug der Kolonne getrennt werden. Diese weitgehend wasserfreie THF-Fraktion kann ganz oder teilweise in die Polymerisation zurückgeführt werden.

rückgeführt werden. Das nach der jeweils ersten Destillationsstufe als [00S9] Destillationsrückstand anfallende THF/Diol/PTHF-Gemisch wird anschließend im Vakuum bevorzugt in einem Fallfilmverdampfer bei 120 bis 160°C, insbesondere ca. 130°C und 50 bis 200 mbar, insbesondere 70 bis 150 mbar weitgehend vollständig von Rest-Mengen an Tetrahydrofuran befreit. Die hierbei als Destillat anfallende THF-Fraktion, die überwiegend aus THF besteht und je nach Dampfdruck der eingesetzten Diol noch geringe Diol-Mengen aufweisen kann, kann ganz oder teilweise in die Polymerisation zurückgeführt werden.

[0060] Es ist weiterhin gewünschtenfalls möglich, den Destillationsrückstand der Aufarbeitungsstufe a) vor der Überführung in Aufarbeitungsstufe b) mit Alkanen, wie beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan oder Octan, zu extrahieren wie dies in der EP-A 153 794 beschrieben ist, um den Gehalt an cyclischen Oligomeren zu reduzieren.

[0061] In Aufarbeitungsstufe b) wird aus dem Destillationsrückstand der Aufarbeitungsstufe a) sodann in mindestens einer weiteren Destillationsstufe bei einem Druck von

0,1 bis 50 mbar, bevorzugt 0,1 bis 10 mbar, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 mbar, und einer Temperatur von 180 bis 280°C, bevorzugt 200 bis 250°C, besonders bevorzugt 230 bis 250°C niedermolekulares Polytetrahydrofuran oder niedermolekulare Tetrahydrofuran-Copolymere eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton abgetrennt und Polytetrahydrofuran oder Tetrahydrofuran-Copolymeren eines mittleren Molekulargewichts von 650 bis 5000 Dalton gewonnen. Üblicherweise werden unter den Destillationsbedingungen die als Telogene eingesetzten Diole praktisch vollständig vom Wertprodukt abdestilliert. Als Destillationsapparate können einfache Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer oder Kurzwegdestillationsapparaturen eingesetzt werden.

15 [0062] Das niedermolekulare Polytetrahydrofuran und/oder Tetrahydrofuran Copolymer eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton enthaltende Destillat der Aufarbeitungsstufe b) wird erfindungsgemäß teilweise, bevorzugt ganz in den Polymerisationszustand der Aufarbeitungsstufe

20 [0063] Als Destillationsrückstand der Aufarbeitungsstufe b) wird PTHF und/oder die THF-Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 650 bis 5000 Dalton erhalten.

[0064] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

Molekulargewichtsbestimmung

30 [0065] Das mittlere Molekulargewicht (M_n) des erhaltenen PTHF wurde durch Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt und ist definiert durch die Gleichung

$$M_B = \Sigma a_i / \Sigma (a_i / M_i),$$

$M_n = \sum c_i / \sum (c_i / M_i)$,
in der c_i für die Konzentration der einzelnen Polymerspezies
im erhaltenen Polymergemisch steht und in der M_i das Mo-
lekulargewicht der einzelnen Polymerspezies i bedeutet.
[0066] Die Dispersität D als Maß für die Molekularge-
wichtsverteilung der gemäß den Beispielen hergestellten
Polymere wurde aus dem Verhältnis von Gewichtsmittel
des Molekulargewichts (M_w) und Zahlenmittel des Moleku-
largewichts (M_n) nach der Gleichung

$$45 \quad D = M_w/M_n$$

$D = M_w/M_n$

errechnet. M_w und M_n wurden mittels GPC bestimmt, wobei ein standardisiertes PTHF zur Eichung verwendet wurde. Aus den erhaltenen Chromatogrammen wurde das mittl. M_n nach der Gleichung

$$M_n = \Sigma C_i / \Sigma (C_i / M_i)$$

und das Gewichtsmittel M_w nach der Gleichung

$$M_w = (\sum c_i \cdot M_i) / \sum c_i$$

berechnet, in der c_i für die Konzentration der einzelnen Polymerspecies i im erhaltenen Polymergemisch steht und in der M_i das Molekulargewicht der einzelnen Polymerspecies i bedeutet.

Beispiel 1

Herstellung des Katalysators

[0067] Der Katalysator wurde hergestellt durch Zugabe von 124,7 kg Titandioxid (Wassergehalt von 23,3 Gew.-%),

DE 100 32 264 A 1

12

11

25,5 kg Wolframsäure (H_2WO_4) und 6,0 kg Weinsäure zu einer Lösung von 146 kg 87%iger Phosphorsäure (H_3PO_4) in 45,5 kg Wasser. Diese Mischung wurde 0,5 Stunden gekollert, in Strängen von 4,5 mm Durchmesser extrudiert und 2 h bei 120°C getrocknet. Anschließend wurde der Katalysator 3 h bei 690°C calciniert. Der Katalysator hatte einen Wolframgehalt, berechnet als Wolframtrioxid, von 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators. [0068] Die Versuchsdurchführung der Beispiele 2 und 4 erfolgte nach dem in Abb. 1 dargestellten Schema. Alle Verfahrensschritte wurden mit N_2 als Schutzgas durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 2

Polymerisation ohne Oligomerenrückführung

[0069] Bei 60°C wurden kontinuierlich 7 kg 1,4-Butandiol-haltiges THF (Feed) pro Stunde über 28 kg des nach Beispiel 1 hergestellten WO_3/TiO_2 -Katalysators, der als Festbett in einem 30 l-Rohrreaktor angeordnet war, geleitet. Der Feed enthielt 0,36 Gew.-% 1,4-Butandiol, entsprechend einer 1,4-Butandiolzufuhr von 25 g/h, und ca. 40 ppm Wasser. Der Reaktor wurde in Sumpffahrweise mit Umlauf bei einem Umlauf/Zulauf-Verhältnis von 100:1 betrieben. [0070] Der Reaktionsausstrag des Polymerisationsreaktors wurde bei 60°C und einer Belastung von 2,8 kg Feed/(l · h) über Aktivkohle (Chemviron Carbon; Typ CPG UF 8 x 30) geleitet, die in einem 2,5 l-Behälter als Festbett angeordnet war. Das Aktivkohle-behandelte Gemisch wurde anschließend in eine Destillationskolonne mit 32 theoretischen Stufen über einen seitlichen Zulauf geleitet. Bei einer Sumpftemperatur von 115°C und einem Druck von 1100 mbar wurde über Kopf der Kolonne pro Stunde 0,08 kg eines THF/Wassergemischs mit einem Wassergehalt von ca. 2 Gew.-% abgetrennt. Über den Seitenabzug der Kolonne wurden pro Stunde 6,5 kg einer THF-Fraktion entnommen, die einen Wassergehalt von 40 ppm aufwies und die in die Polymerisationsstufe zurückgeführt wurde. Aus dem Sumpf der Kolonne wurde pro Stunde 0,42 kg Produkt entnommen, das anschließend in einem Fallfilmverdampfer überführt wurde. Bei 140°C und 100 mbar wurden pro Stunde 0,04 kg Rest-THF abdestilliert. Zur Abtrennung von niedermolekularem PTHF wurden pro Stunde 0,38 kg Sumpfausstrag der Vakuumdestillation in eine Kurzwegdestillationsapparatur gefahren, in der bei 230°C und 1 mbar Druck pro Stunde 0,04 kg niedermolekulares PTHF der Molmasse 250 destillativ abgetrennt wurde. Es wurden pro Stunde 0,34 kg PTHF eines mittleren Molekulargewichts M_n von 2050 erhalten, das eine Dispersität D von 2,0 aufwies. Die Raum-Zeit-Ausbeute betrug 11,3 g PTHF 2050/(l · h). Der THF-Umsatz betrug 4,9%.

Beispiel 3

Polymerisation mit Oligomerenrückführung

[0071] Beispiel 3 wurde wie in Vergleichsbeispiel 2 durchgeführt, wobei erfindungsgemäß zusätzlich die pro Stunde anfallenden 0,04 kg PTHF 250 in die Polymerisation kontinuierlich zurückgeführt und der Butandiol-Zulauf auf 0,014 kg/h reduziert wurde. Nach Aufarbeitung wie in Beispiel 2 beschrieben, wurden pro Stunde 0,38 kg PTHF eines mittleren Molekulargewichts M_n von 1990 erhalten, das eine Dispersität D von 2,2 aufwies. Die Raum-Zeit-Ausbeute betrug 12,4 g PTHF 1990/(l · h). Der THF-Umsatz betrug 5,4%.

Patentansprüche

- Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polytetrahydrofuran (PTHF) und/oder Tetrahydrofuran-Copolymeren (THF-Copolymeren) durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem sauren heterogenen Katalysator in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers aus der Gruppe der alpha, omega-Diole, Wasser, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton und/oder der cyclischen Ether, das dadurch gekennzeichnet ist, dass
 - a) der katalysatorfreie Polymerisationsausstrag in mindestens einer Destillationsstufe eine Auftrennung in einen das Polymerisationsprodukt enthaltenden Destillationsrückstand und mindestens eine Tetrahydrofuranfraktion durchgeführt wird und die Tetrahydrofuranfraktion zumindest teilweise in die Polymerisation zurückgeführt wird und
 - b) aus dem Destillationsrückstand der Stufe a) niedermolekulares Polytetrahydrofuran und/oder Tetrahydrofuran-Copolymere eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton abgetrennt werden und PTHF und/oder THF-Copolymere eines mittleren Molekulargewichts von 650 bis 5000 Dalton gewonnen werden und
 - c) mindestens eine Teilmenge des abgetrennten niedermolekularen Polytetrahydrofurans und/oder Tetrahydrofuran-Copolymers eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton in die Polymerisation zurückgeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe a) die Auftrennung in einen das Polymerisationsprodukt enthaltenden Destillationsrückstand und mindestens eine Tetrahydrofuranfraktion in zwei Destillationsstufen erfolgt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das alpha, omega-Diol ausgewählt ist aus Erylglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 2-Butin-1,4-diol und Neopentylglykol.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser, 1,4-Butandiol und/oder Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton als Telogen verwendet wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das abgetrennte niedermolekulare Polytetrahydrofuran und/oder Tetrahydrofuran-Copolymer eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton vollständig zurückgeführt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren mit allen Stufen kontinuierlich betrieben wird.

-----SEP. 14. 2005 12:51PM

CBL&H 202 293 6229

NO. 7755 P. 26

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.